

## **Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Schmelzpolymerisaten im Rohrreaktor**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen radikalischen homogenen Lösungs- oder Schmelzpolymerisation von (Meth)acrylat-Monomermischungen.

Es gibt eine Vielzahl von Polymerisationsreaktionen. Die bekanntesten sind Lösungs-, Fällungs-, Suspensions-, Emulsions- und Substanzpolymerisation. Alle Polymerisationen haben Vor- und Nachteile.

Bei der Substanzpolymerisation handelt es sich um eine Polymerisationsreaktion in flüssigen oder geschmolzenen Monomeren, der lediglich Initiatoren zugefügt werden müssen. Die Substanzpolymerisationen zeichnen sich durch hohe Raum-Zeit-Ausbeuten, hohe Reinheit der Produkte und geringe Aufarbeitungskosten aus, weil auf eine aufwendige Abtrennung von Lösungsmitteln verzichtet werden kann. Die Nachteile finden sich in der steigenden Viskosität und der steigenden Reaktionswärme wieder.

Verfahren zur Schmelzpolymerisation sind in großer Zahl bekannt. Sie werden meistens in diskontinuierlicher Verfahrensführung in Rührkesseln durchgeführt. Vorteilhaft ist hierbei die fast vollständige Umsetzung der Monomere zum Produkt. Nachteilig ist jedoch der geringe Durchsatz. Jeder Ansatz muss separat zusammengestellt werden und die Umsetzung durch Temperatur und gegebenenfalls Druck gestartet werden. Nach erfolgter Umsetzung muss der Rührkessel entleert werden, bevor ein neuer Ansatz vorbereitet werden kann. Diese Nachteile werden durch kontinuierliche Prozessführung umgangen. Hierzu werden zumeist Rohrreaktoren verwendet. Diese weisen allerdings wieder geringere Umsätze auf.

In DE 2332748 wird ein Verfahren beschrieben, mit dessen Hilfe man beim langsamen Durchsatz einer viskosen Masse durch einen rohrförmigen Reaktor

eine gleichmäßige Verteilung der Verweilzeit erreichen kann. Idealerweise wird in einem Rohrreaktor eine Pfropfenströmung erzeugt, um zu verhindern, dass die Durchsatzgeschwindigkeit in der Nähe der Wand des Reaktorrohres wesentlich geringer ist als in der Mitte. Die verschiedenen Verweilzeiten im Reaktor würden zu einer breiten Molmassenverteilung führen.

Die Geschwindigkeit, mit der die viskose Masse durch das Reaktorrohr geführt wird, hängt im Allgemeinen von der Zeit ab, die für die im Reaktor stattfindende Reaktion benötigt wird und vom beabsichtigten Umsetzungsgrad. Bei einer Polymerisationsreaktion wählt man beispielsweise die Durchsatzgeschwindigkeit so, dass eine Monomerumsetzung erreicht wird, bei der ein Polymer mit den gewünschten Eigenschaften gebildet wird. Diese Art des Durchsatzes unterscheidet sich daher vom Durchsatz nicht reagierender Flüssigkeiten, wie z.B. von Ölen durch Rohrleitungen. Im letzteren Fall ist es wichtig, die Durchsatzgeschwindigkeit möglichst hoch zu halten, um den Durchsatz zu steigern. Beim Transport von Ölen führt dies gewöhnlich zu einem turbulenten Durchfluss, während es bei Reaktionen im Rohrreaktor wünschenswert ist, Turbulenz zu vermeiden.

Ein weiteres wichtiges Kriterium bei der Reaktorgestaltung ist die Viskosität, die im Reaktor vorliegt. Bei Polymerisationsreaktionen, insbesondere bei Substanz- und Schmelzpolymerisationen treten sehr hohe Viskositäten auf. Außerdem steigt die Reaktionswärme stark an. Es ist dabei von Bedeutung, dass die Reaktion an allen Stellen der viskosen Masse gleich schnell fortschreitet, damit sich keine Nester mit hoher Viskosität und hohem Umsatz bilden. Diese können zum Durchgehen der Reaktion oder zu Verstopfungen des Rohrreaktors führen. In DE 2332748 versucht man das Problem zu lösen. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man während des Durchsatzes der viskosen Masse durch den Rohrreaktor zwischen der Reaktorwand und der viskosen Masse eine Schicht aus einer Flüssigkeit aufrechterhält, welche eine niedrigere Viskosität hat. Das Verfahren hat jedoch den großen Nachteil, dass über die Rückvermischung der Flüssigkeit mit niedriger Viskosität mit der höher viskosen

Polymerlösung, eine breitere Molmassenverteilung entsteht. Außerdem ist eine aufwendige Apparatechnik notwendig, um den Flüssigkeitsfilm niedriger Viskosität an der Reaktorwand zu erzeugen. Dazu muss der gesamte Rohrreaktor um seine eigene Achse gedreht werden.

Es bestand die Aufgabe, ein Verfahren zu entwickeln, das es ermöglicht, Polymere oder Copolymere mit enger Molekulargewichtsverteilung herzustellen. Das Verfahren sollte in der Lage sein, die Monomere in Substanz zu polymerisieren.

Die Aufgabe wurde gelöst durch ein Verfahren zur kontinuierlichen radikalische homogenen Lösungs- oder Schmelzpolymerisation von (Meth)acrylat-Monomermischungen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Monomermischung in einem Rohrreaktor unten einspeist, in Gegenwart eines Initiators oder Initiatorgemisches auf Reaktionstemperatur erhitzt, mit einem Rührer bei 5 bis 50 min<sup>-1</sup> rührt und das geschmolzene Polymerisat am Kopf des Rohrreaktors austrägt. Die Schreibweise (Meth)acrylat bedeutet hier sowohl Methacrylat, wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat usw., als auch Acrylat.

Überraschend wurde gefunden, dass in dem erfindungsgemäßen Rohrreaktor die Monomere/Monomergemische von unten zugeführt mit steigendem Umsatz durch die damit verbundene Erhöhung der Viskosität ein gleichmäßiges Strömungsprofil bilden. Die stärker umgesetzten Gemische mit höherer Viskosität bilden eine „Deckschicht“ auf den Gemischen niedrigerer Viskosität, so dass kaum Rückvermischung auftritt. Dies führt zu engen Molekulargewichtsverteilungen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Monomermischungen, die neben einem oder mehreren Monomeren einen Initiator oder Initiatormischungen und einen Regler oder Reglermischungen sowie Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten.

Die Monomere oder Monomergemische sowie Zusätze, wie z.B. Initiator, Regler, Weichmacher usw., können einzeln oder vorgemischt von unten dem

Rohrreaktor zugeführt werden. In einer besonderen Ausführungsform können 2 oder mehrere Monomerströme mit den jeweiligen Reglern, Initiatoren, Hilfs- und Zusatzstoffen getrennt zugeführt werden. Besonders bevorzugt wird ein Monomerstrom mit Reglern oder Reglermischungen und ein zweiter Monomerstrom mit Initiatoren oder Initiatormischungen dem Reaktor zugeführt. Die Ausgangsstoffe können auch vorgewärmt zugeführt werden. Die Ausgangsstoffe werden besonders bevorzugt auf ca. 50°C vorgewärmt. Einzelne Komponenten können auch über zusätzliche Einfüllöffnungen im unteren Drittel des Rohrreaktors zugeführt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Polymerisate, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden. Bevorzugt werden Polymerisate aus Schmelzpolymerisationen. Besonders bevorzugt werden Schmelzpolymerisate, deren Glastemperatur  $\leq 0^\circ\text{C}$  beträgt.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Rohrreaktor, der vorteilhafterweise vertikal angeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, dass Reaktorzonen separat beheizbar sind und ein zentral angeordnetes Rührwerk bei Umdrehungen zwischen 5 bis 50  $\text{min}^{-1}$  rührt. Die Edukte werden von unten zugeführt, das Produkt wird am Kopf bzw. am oberen Drittel des Rohrreaktors abgeführt. Der Produktstrom kann durch die erzielten hohen Umsätze sofort mit herkömmlichen Verarbeitungsmaschinen weiterverarbeitet werden. Beispielsweise kann über einen nachgeschalteten Entgasungsextruder das Material direkt zu Formteilen weiterverarbeitet werden. Über die Entgasungsstufen können dabei Restmonomere oder Lösungsmittelreste abgeführt werden.

Der Produktstrom kann wahlweise auch in einem nachgeschalteten Rührreaktor oder Rührkesselkaskaden einer Endpolymerisation zugeführt werden.

Die Viskosität der Stoffgemische im Inneren des Reaktors ist abhängig vom Polymerisationsgrad. Zumeist besitzen die eingespeisten Monomere und/oder

Monomergemische eine geringere Viskosität als die Polymerisate, d.h., dass im Rohrreaktor an verschiedenen Punkten verschiedene Viskositäten vorliegen.

Die einzelnen Segmente des erfindungsgemäßen Rohrreaktors können separat beheizt und gekühlt werden. Dadurch wird gewährleistet, dass die Monomermischungen und Polymerisate durch die Temperaturführung im Reaktor immer im flüssigen Zustand vorliegen. Die hochviskosen Massen werden über hohe Temperaturen fließfähig gehalten. Damit könne hohe Umsätze erzielt werden.

Durch die optimale Temperierung der viskosen Masse im Reaktorinneren können Anhaftungen an der Reaktorwand vermieden werden, die zu Verstopfungen führen können.

Die Lineargeschwindigkeit der viskosen Masse in Längsrichtung des Rohrreaktors beträgt weniger als 50 cm/sec und liegt gewöhnlich unter 5 cm/sec. In einzelnen Fällen kann die Geschwindigkeit in der Größenordnung von Zehntel Zentimeter je Sekunde liegen.

Die Dimensionen des Reaktors spielen grundsätzlich eine untergeordnete Rolle. Wichtig sind jedoch die Verhältnisse Länge zu Durchmesser. Damit wird der Reaktionsverlauf beeinflusst, so dass die Reaktion kontrolliert fortschreitet, ohne dass die Durchsatzgeschwindigkeit zu niedrig oder zu hoch ist, oder der Wärmeaustausch nicht kontrollierbar ist.

Die Länge des Rohrreaktors liegt zwischen 0,5 und 100 m, insbesondere zwischen 1 und 25 m. Als Durchmesser sind 0,1 bis 1 m zweckmäßig. Bevorzugt liegt das Verhältnis von Länge zu Durchmesser zwischen 250 und 5. Bevorzugt liegt das Verhältnis bei 8 bis 20, besonders bevorzugt bei 12. Der Querschnitt des Rohres ist bevorzugt kreisförmig. Der Durchschnitt des Reaktorrohres bleibt vorteilhafterweise senkrecht zur Durchflussrichtung konstant.

Im erfindungsgemäßen Rohrreaktor ist zentral ein Rührer angeordnet. Das langsam drehende Rührwerk sorgt für ein gleichmäßiges Temperaturprofil im Reaktor. Die wärmeren Partikel an der Reaktorwand werden über den Rührvorgang zum Reaktorinneren bewegt, während kältere Partikel zur Reaktorwand befördert werden. Die Rührgeschwindigkeit liegt zwischen 5 und 50 min<sup>-1</sup>, bevorzugt zwischen 10 und 30 min<sup>-1</sup>.

Der Rührer und die Rührblätter können eine beliebige Geometrie aufweisen. Bevorzugt wird ein Blattrührer verwendet. Vorteilhafterweise ist der Rührer in der Mitte des Rohrreaktors angeordnet. In einer bevorzugten Ausführungsform sind mehrere Rührelemente übereinander an der Rührwelle angeordnet. Bevorzugt haben die einzelnen Rührblätter eine große Fläche. Damit kann in jedem Rohrreaktorsegment eine gleichmäßige Rührströmung aufgebaut werden.

Der Rührer im erfindungsgemäßen Rohrreaktor ist so ausgelegt, dass das Querschnittsverhältnis Innendurchmesser des Rohrreaktors zum Durchmesser des Rührers zwischen 1,10 und 1,90 liegt, vorzugsweise zwischen 1,40 und 1,45. Das Verhältnis Rohrreaktorabmaße zu Rührgeschwindigkeit lässt sich über die Umfangsgeschwindigkeit genauer definieren. Die Umfangsgeschwindigkeit liegt vorzugsweise bei 1 cm/s bis 10 cm/s, besonders bevorzugt bei 6 cm/s. Diese langsam laufenden wandgängigen Rührer lösen die Rühraufgaben optimal.

Ein weiteres Kriterium liefert die Verweilzeit. In Abhängigkeit von den gewünschten Molmassen wird deshalb die Durchflussgeschwindigkeit variiert. Große Durchflussgeschwindigkeiten führen zu kurzen Verweilzeiten und damit zu kleinen Molmassen. Kurze Verweilzeiten reduzieren auch den Monomerumsatz. Das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren liefert hohe Umsätze. Dies wird erreicht durch ausreichend lange Verweilzeiten.

Bei bevorzugten Durchführungsformen werden ein Methacrylsäureester eines Alkoholgemisches aus Talgfettalkohol und C13-C18-Alkylalkohol,

Acrylsäureester, hochraffinierte Mineralöle (z.B. Schell Öl SM 920, Telura Öl 630) gegebenenfalls mit Methylmethacrylat und/oder Butylmethacrylat und den entsprechenden Initiatoren und Reglern umgesetzt.

Die Polymerisate können als Schmelzkleber, als Viskositätsindexverbesserer oder

als Stockpunktverbesserer verwendet werden. Außerdem können die Polymerisate als Lacke verwendet werden.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des Rohrreaktors ist in Abbildung 1 dargestellt und umfasst z.B.: 4 unabhängig voneinander angesteuerte Kühl-/Heizzonen (K1, K2, K3, K4), Blattrührer (B) über die gesamte Reaktorhöhe, Dosierpumpen (D) sowie Vorratsbehälter (V1, V2, V3) für die Initiatorlösungen und die Monommischungen. Der Rohrreaktor kann beispielsweise aus 4 übereinander stehenden Mantelrohren aufgebaut werden. Oben und unten kann der Reaktor mit Hauben verschlossen werden. Diese Hauben können die Anschlüsse für die Einspeisung der Monomeren bzw. Initiatorlösungen und den Produktauslauf oben tragen. Ferner können in die Hauben die Lager eines Blattrührers eingesetzt werden. Der wandgängig ausgelegte Rührer kann z.B. bei einer Nennweite 100 (Mantelrohr) ein Blattrührer mit einer Breite (Durchmesser) von 80 mm und einem Durchmesser der Welle von 12 mm sein. Vorteilhaft sind zusätzliche Lagerungen des Rührers in Abhängigkeit von der Länge des Reaktors.

Die-im Folgenden gegebenen Beispiele werden zur besseren ~~Voranschaulichung~~ der vorliegenden Erfindung gegeben, sind jedoch nicht dazu geeignet, die Erfindung auf die hierin offenbarten Merkmale zu beschränken.

## Beispiele

### Beispiel 1

#### Kontinuierliche Substanzpolymerisation

Eine Mischung A aus 234 g eines Methacrylsäureesters, 37,5 g Butylmethacrylat, 28,5 g Methylmethacrylat und 6,0 g tert-Butylper-2-ethylhexanoat (2%) und eine Mischung B aus 234 g eines Methacrylsäureesters, 37,5 g Butylmethacrylat, 28,5 g Methylmethacrylat und 0,6 g Dodecylmercaptan (0,2%) werden getrennt einem Rohrreaktor ( $V_R \sim 1,2$  Liter) zugeführt. Bei einer Temperatur von 125°C, einer Rührerdrehzahl von 20  $\text{min}^{-1}$  und einem Durchsatz von  $0,5 \times V_R/\text{h}$  werden die Mischungen A und B miteinander umgesetzt. Für das Polymerisat beträgt der J-Wert  $\sim 47$  ml/g bei einem Umsatz von 97-98%. Der J-Wert wird in Chloroform bei 23°C nach ISO 1628 Teil 6 gemessen.

Das Molekulargewicht kann z. B. nach der Differential-Scanning-Chromatographie Methode (DSC) oder durch Gelchromatographie anhand von Polymethylmethacrylat-Eichstandards bzw. Eichgeraden, die mit der Viskositätszahl korrelieren, bestimmt werden.

### Beispiel 2

#### Kontinuierliche Schmelzpolymerisation

Eine Mischung A aus 1000 g eines Acrylsäureesters und 20 g Dodecylmercaptan und eine Mischung B aus 1000 g eines Acrylsäureesters und 5 g tert-Butylperpivalat werden getrennt einem Rohrreaktor ( $V_R \sim 1,2$  Liter) zugeführt. Bei einer Temperatur von 125°C, einer Rührerdrehzahl von 18  $\text{min}^{-1}$  und einem Durchsatz von  $2 \times V_R/\text{h}$  werden die Mischungen A und B miteinander



umgesetzt. Das Molekulargewicht  $M_w$  des Polymerisats beträgt 37.000 und der J-Wert 11 ml/g bei einem Umsatz von 80-85%.

### Beispiel 3

#### Kontinuierliche Schmelzpolymerisation

Eine Mischung A aus 485 g eines Acrylsäureesters, 106 g hochraffiniertes Mineralöl (Shell Öl SM 920), 0,97 g Dodecylmercaptan (0,1%) und eine Mischung B aus 485 g eines Acrylsäureesters, 106 g hochraffiniertes Mineralöl (Shell Öl SM 920) und 1,94 g tert-Butylperpivalat (0,2%) werden getrennt in einen Rohrreaktor gegeben. Bei einer Temperatur von 92-94°C, einer Rührerdrehzahl von 19 min<sup>-1</sup> und einem Durchsatz von 1 x  $V_R$ /h wird die Mischung umgesetzt. Das Molekulargewicht  $M_w$  des Polymerisats beträgt 512.000, der Umsatz ~ 86%.

### Beispiel 4

#### Kontinuierliche Substanzpolymerisation

Eine Mischung aus 578,7 g eines Methacrylsäureesters (9,8% Methylmethacrylat), 21,3 g Methylmethacrylat (3,5%), 12,0 g tert-Butylper-2-ethylhexanoat (2,0%) und 4,5 g Dodecylmercaptan (0,6%) wird in einen Rohrreaktor ( $V_R$  ~1,2 Liter) gegeben. Das Gemisch wird bei einer Temperatur von ~125°C, einer Rührerdrehzahl von 18 min<sup>-1</sup> und einem Durchsatz von 0,5 x  $V_R$ /h umgesetzt. Der J-Wert des Polymerisats beträgt ~ 23-26 ml/g und der Umsatz 97%.

### Beispiel 5

#### Kontinuierliche Substanzpolymerisation

Eine Mischung aus 600 g eines Methacrylsäureesters (8,7% Methylmethacrylat), 12,0 g tert-Butylper-2-ethylhexanoat (2,0%) und 1,5 g Dodecylmercaptan (0,25%) wird in einen Rohrreaktor ( $V_R \sim 1,2$  Liter) gegeben. Das Gemisch wird bei einer Temperatur von  $\sim 125^\circ\text{C}$ , einer Rührerdrehzahl von  $20 \text{ min}^{-1}$  und einem Durchsatz von  $0,5 \times V_R/\text{h}$  umgesetzt. Der J-Wert des Polymerisats beträgt  $\sim 27 \text{ ml/g}$  und der Umsatz 97%.

### Beispiel 6

#### Kontinuierliche Schmelzpolymerisation mit nachgeschalteter Endpolymerisation

Eine Mischung A aus 850 g eines Acrylsäureesters, 34 g Dodecylmercaptan (2%) und eine Mischung B aus 850 g eines Acrylsäureesters und 13,6 g tert-Butylperpivalat (0,8%) werden in einen Rohrreaktor ( $V_R \sim 1,2$  Liter) gegeben. Das Gemisch wird bei einer Temperatur von  $\sim 125^\circ\text{C}$ , einer Rührerdrehzahl von  $19 \text{ min}^{-1}$  und einem Durchsatz von  $1,5 \times V_R/\text{h}$  umgesetzt. In einem nachgeschalteten Rührbehälter ( $V_R = 1,5 \times V_R$ ) wird das Gemisch einer Endpolymerisation unterzogen. Der J-Wert des Polymerisats beträgt  $\sim 13 \text{ ml/g}$  und der Umsatz 97%.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen radikalischen homogenen Lösungs- oder Schmelzpolymerisation von (Meth)acrylat-Monomermischungen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Monomermischung in einem Rohrreaktor unten einspeist, in Gegenwart eines Initiators oder Initiatorgemisches auf Reaktionstemperatur erhitzt, mit einem Rührer bei 5 bis 50 min<sup>-1</sup> rührt und das geschmolzene Polymerisat am Kopf des Rohrreaktors austrägt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomermischungen und Polymerisate durch die Temperaturführung im Reaktor immer im flüssigen Zustand vorliegen.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Initiator oder Initiatorgemisch im Rohrreaktor zugeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Monomergemisch vorgeheizt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es lösungsmittelfrei durchgeführt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Endpolymerisation in einem nachgeschalteten Reaktor erfolgt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine Weiterverarbeitung des Polymerisats direkt in einer nachgeschalteten Verarbeitungsapparatur erfolgt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Monomermischungen unterschiedlicher Zusammensetzung in den Rohrreaktor eingespeist werden.
9. Monomermischungen nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie neben einem oder mehreren Monomeren einen Initiator oder

Initiatormischungen und einen Regler oder Reglermischungen sowie Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten.

10. Monomermischungen nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass eine Mischung neben einem oder mehreren Monomeren einen Initiator oder Initiatormischungen sowie Hilfs- und Zusatzstoffe enthält und die andere Mischung neben einem oder mehreren Monomeren einen Regler oder Reglermischungen sowie Hilfs- und Zusatzstoffe enthält.
11. Polymerisate hergestellt gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Schmelzpolymerisate eine Glastemperatur  $\leq 70^{\circ}\text{C}$  haben.
12. Rohrreaktor, vertikal angeordnet, mit Eduktzuführung im unteren Drittel, Produktabführung im oberen Drittel, dadurch gekennzeichnet, dass Reaktorzonen separat beheizbar sind und ein zentral angeordnetes Rührwerk bei Umdrehungen zwischen 5 bis  $50\text{ min}^{-1}$  rührt.
13. Verwendung der Polymerisate, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, als Schmelzkleber.
14. Verwendung der Polymerisate, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, als Viskositätsindexverbesserer.
15. Verwendung der Polymerisate, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, als Stockpunktverbesserer.
16. Verwendung der Polymerisate, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1-8, als Lacke.

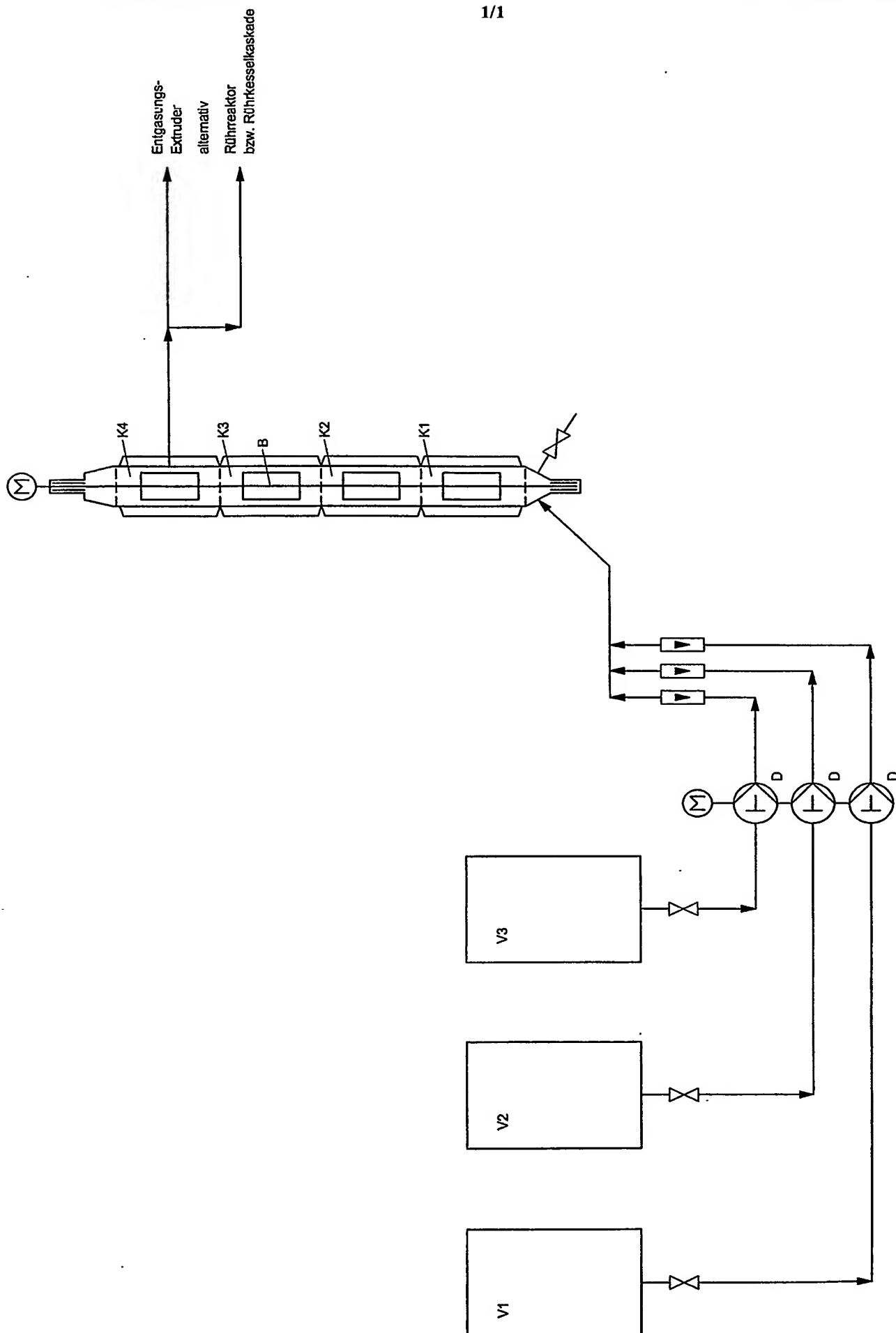


Abbildung 1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP2004/012450

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F2/01 C08F2/02 C08F2/04 C08F20/10 B01J19/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 196 38 094 A (BASF AG) 19 March 1998 (1998-03-19) claims 1-11 column 3, lines 27-65 column 4, line 25 - column 5, line 14 column 5, lines 35-39 example 6	1-8, 11, 13-16
X	WO 02/081079 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO) 17 October 2002 (2002-10-17) claim 4 page 13, line 12 - line 17 page 14, line 25 - page 15, line 4 examples 7,8 table 8B  ----- -/--	1-4,8

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*\*\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&amp;\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 December 2004

Date of mailing of the international search report

12/01/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Knutzen-Mies, K

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/012450

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 23 32 748 A (SHELL INT RESEARCH) 10 January 1974 (1974-01-10) cited in the application the whole document	
A	WO 99/23119 A (HENKEL CORP) 14 May 1999 (1999-05-14) the whole document	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/EP2004/012450****Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☒ Claims Nos.: **9, 10, 12**  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

**see supplemental sheet**

3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.



PCT/ISA/210

Continuation of Box II.2

Claims 9, 10 and 12

Claims 9 and 10 refer to a process claim but do not include any features that characterise the claimed monomer mixtures. They also use a number of terms which are unclear and inadequately defined, namely "regulator", "regulator mixtures", "initiator", "initiator mixtures", and "additives and auxiliaries".

The apparatus according to claim 12 is characterised by a process feature, namely the fact that the agitator operates at speeds between 5 and 50 rpm.

The applicant is advised that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established cannot normally be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subject matter that has not been searched. This also applies in cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II. However, after entry into the regional phase before the EPO an additional search may be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, Part C, VI, 8.5) if the deficiencies that led to the declaration under PCT Article 17(2) have been corrected.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/012450

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19638094	A	19-03-1998	DE 19638094 A1	19-03-1998
			WO 9812229 A1	26-03-1998
			EP 0927197 A1	07-07-1999
WO 02081079	A	17-10-2002	US 2003035756 A1	20-02-2003
			EP 1379329 A2	14-01-2004
			WO 02081079 A2	17-10-2002
DE 2332748	A	10-01-1974	NL 7208999 A	02-01-1974
			DE 2332748 A1	10-01-1974
			GB 1443453 A	21-07-1976
			JP 49052778 A	22-05-1974
WO 9923119	A	14-05-1999	AU 1278199 A	24-05-1999
			BR 9814831 A	03-10-2000
			CA 2307665 A1	14-05-1999
			CN 1279693 T	10-01-2001
			EP 1025131 A1	09-08-2000
			ID 27665 A	19-04-2001
			JP 2001521948 T	13-11-2001
			WO 9923119 A1	14-05-1999
			US 6362296 B1	26-03-2002

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/012450

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F2/01 C08F2/02 C08F2/04 C08F20/10 B01J19/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 196 38 094 A (BASF AG) 19. März 1998 (1998-03-19) Ansprüche 1-11 Spalte 3, Zeilen 27-65 Spalte 4, Zeile 25 - Spalte 5, Zeile 14 Spalte 5, Zeilen 35-39 Beispiel 6	1-8, 11, 13-16
X	WO 02/081079 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO) 17. Oktober 2002 (2002-10-17) Anspruch 4 Seite 13, Zeile 12 - Zeile 17 Seite 14, Zeile 25 - Seite 15, Zeile 4 Beispiele 7,8 Tabelle 88	1-4,8

-/--



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

<sup>a</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :<sup>A</sup> Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist<sup>E</sup> älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<sup>T</sup> ~~Veröffentlichung~~, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)<sup>O</sup> Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht<sup>P</sup> Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist<sup>T</sup> Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist<sup>X</sup> Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden<sup>Y</sup> Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist<sup>g</sup> Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Dezember 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

12/01/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Knutzen-Mies, K

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 23 32 748 A (SHELL INT RESEARCH) 10. Januar 1974 (1974-01-10) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	
A	WO 99/23119 A (HENKEL CORP) 14. Mai 1999 (1999-05-14) das ganze Dokument	

**Feld II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)**

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.  
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
  
2. ☒ Ansprüche Nr. 9, 10, 12  
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich  
siehe BEIBLATT PCT/ISA/210
  
3. ☐ Ansprüche Nr.  
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

**Feld III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)**

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
  
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
  
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
  
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

**Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs**

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld II.2

Ansprüche Nr.: 9,10,12

Die Ansprüche 9 und 10 beziehen sich auf einen Verfahrensanspruch, der aber keine Merkmale enthält, die die beanspruchten Monomergemische charakterisieren. Weiter enthalten diese Ansprüche die unklaren, nicht näher definierten Begriffe 'Regler', 'Reglermischungen', 'Initiator', 'Initiatormischungen', 'Hilfs- und Zusatzstoffe'.

Der Apparat gemäss Anspruch 12 ist gekennzeichnet durch ein Verfahrensmerkmal, nämlich dadurch, dass das Rührwerk bei Umdrehungen zwischen 5 und 50 /min rührt.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, dass Patentansprüche auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit, der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, dass die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, dass der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäss Kapitel II PCT neue Patentanprüche vorlegt. Nach Eintritt in die regionale Phase vor dem EPA kann jedoch im Zuge der Prüfung eine weitere Recherche durchgeführt werden (Vgl. EPA-Richtlinien C-VI, 8.5), sollten die Mängel behoben sein, die zu der Erklärung gemäss Art. 17 (2) PCT geführt haben.

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/012450

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19638094 A	19-03-1998	DE 19638094 A1	19-03-1998
		WO 9812229 A1	26-03-1998
		EP 0927197 A1	07-07-1999
WO 02081079 A	17-10-2002	US 2003035756 A1	20-02-2003
		EP 1379329 A2	14-01-2004
		WO 02081079 A2	17-10-2002
DE 2332748 A	10-01-1974	NL 7208999 A	02-01-1974
		DE 2332748 A1	10-01-1974
		GB 1443453 A	21-07-1976
		JP 49052778 A	22-05-1974
WO 9923119 A	14-05-1999	AU 1278199 A	24-05-1999
		BR 9814831 A	03-10-2000
		CA 2307665 A1	14-05-1999
		CN 1279693 T	10-01-2001
		EP 1025131 A1	09-08-2000
		ID 27665 A	19-04-2001
		JP 2001521948 T	13-11-2001
		WO 9923119 A1	14-05-1999
		US 6362296 B1	26-03-2002